

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-356728

(43)Date of publication of application : 13.12.2002

(51)Int.Cl. C22C 9/06

C22C 9/00

H01L 23/50

(21)Application number : 2002-040670

(71)Applicant : NIPPON MINING & METALS  
CO LTD

(22)Date of filing : 18.02.2002

(72)Inventor : TOMIOKA YASUO  
MIYAKE JUNJI

(30)Priority

Priority number : 2001091179 Priority date : 27.03.2001 Priority country : JP

(54) COPPER AND COPPER ALLOY, AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide copper or a copper alloy with excellent balance between the strength and the workability.

SOLUTION: The copper or the copper alloy has fine grains of the grain size of  $\leq 1 \mu\text{m}$  and shows the elongation of  $\geq 2\%$  in the tensile test after the final cold rolling by performing the rolling of  $\eta \geq 3$ , where  $\eta$  is the rolling degree in the final cold rolling and expressed by  $\eta = \ln(T_0/T_1)$ , where  $T_0$  is the thickness before rolling and  $T_1$  is the thickness after the rolling.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

報告(ARB(Accumulative Roll-Bonding)、日本金属学会誌、64(2000)、429)や、堀田による報告(ECAP(Equal-Channel Angular Press)、金属学会セミナーテキスト「結晶粒微細化へのアプローチ」(2000)、日本金属学会、39)などのように、加工方法による研究がなされている。しかしながら、これらの加工方法では、電子機器用の材料として使用できるほどの歪を作ることができないため、工業生産には向かない。  
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、焼鈍ではなく圧延プロセスの条件を制御することにより、これまで得られなかったレベルの微細な結晶粒を得ることを見出した。すなわち、通常の加工度で冷間圧延された材料の組織では、その後の焼鈍により再結晶が生じると、再結晶粒界がセルを通過する際に不連続的に転位の消失が生じ、大きさが不均一で断続的に大きな結晶粒が生成される。これを静的再結晶と称している。本発明者等の検討によれば、冷間圧延の加工度を極端に高くすることにより、通常は高温領域で発現される動的再結晶が冷間圧延においても発現され、しかも加工中に形成されるサブグレインが高角粒界に変わることにより発現される動的連続再結晶であることが判明している。この機構を利用することにより丸みを帯びた1 $\mu$ m以下の均一な結晶粒径が得られる。この方法によると、延性の低下を防ぐために強度を犠牲にすることなく微細結晶粒が得られる。上、最終冷間圧延直後でも2%以上の伸びが得られることが判明し、冷間圧延のままでも許容できる曲げ性を得ることができた。また、最終冷間圧延後さらに歪取焼鈍を加えることにより伸びがさらに向上するため、極端に厳しい曲げを受ける場合においても対応が可能となった。さらに、このような製造方法によれば、電子機器用材料として工業的に量産することも可能である。なお、連続再結晶については後にさらに詳細に説明する。

【0010】本発明の銅および銅合金は上記知見に基づいてなされたもので、最終冷間圧延により動的連続再結晶を生じさせることにより、最終冷間圧延後に、曲線部分が主体となる結晶粒界からなる粒径1 $\mu$ m以下の微細な結晶粒の組織を有し、引張試験により2%以上の伸びを示すことを特徴としている。

【0011】また、本発明の銅および銅合金の製造方法は、最終冷間圧延における加工度 $\eta$ が下記式で表される場合に、 $\eta \geq 3$ なる圧延加工を施すことにより、上記最終冷間圧延後に、粒径1 $\mu$ m以下の微細な結晶粒の組織を有し、引張試験による2%以上の伸びを示すことを特徴としている。

【数2】 $\eta = \ln(T_0/T_1)$

$T_0$ ：圧延前の板厚、 $T_1$ ：圧延後の板厚

【0012】次に、上記数値限定の根拠を本発明の作用とともに説明する。

A. 最終冷間圧延加工度、伸び、結晶粒径

最終冷間圧延したままの材料で良好な曲げ性を得るためには延性が高いことが必要である。曲げ部にクラックを生じない良好な曲げ性を得るためには、引張試験における破断伸びは、ゲージ長さが50mmのときで2%以上が必要である。最終冷間圧延のまま2%以上の破断伸びを得るためには、最終冷間圧延後の結晶粒径を1 $\mu$ m以下とする必要がある。結晶粒径をそのように小さくすることで冷間圧延のまま伸びが得られるのは、連続再結晶粒が形成される際に、転位が粒界に堆積することにより非平衡状態の粒界構造が形成され、これにより粒界すべりが発現されて延性が向上するからである。

【0013】最終冷間圧延後の結晶粒径と伸びは冷間圧延加工度の影響を受ける。製品板厚に達するまでの最終冷間圧延加工による加工度 $\eta$ を下記式で表す。

【数3】 $\eta = \ln(T_0/T_1)$

$T_0$ ：圧延前の板厚、 $T_1$ ：圧延後の板厚

【0014】この場合において、 $\eta$ が小さいと圧延組織が残存し、鮮明な微細結晶粒が得られないか、得られた場合においても結晶粒径が大きくなって粒界すべりを起こせないために良好な延性が得られない。本発明者等の検討によれば、1 $\mu$ m以下の微細な結晶粒径を得るためには $\eta$ を3以上とすれば良いことが判明している。

【0015】これまでの通常の加工度で冷間圧延された材料の組織は、結晶粒内に導入された転位が互いにもつれてセル構造をとることがあったが、この場合にはセルの方位どうしの傾角が15°以下と低いため、結晶粒界としての性質はもたなかった。このため、図1に示すように、冷間圧延後の焼鈍により再結晶が生じると、上述のように、大きさが不均一で断続的に大きな結晶粒が生成される静的再結晶が生じる。

【0016】これに対し、冷間圧延の加工度を極端に高くすることで微細な結晶粒が得られるのは、加工度が高くなるとマトリックス中に局所的にせん断変形を受けた領域が材料全体にわたって無数に発生し、図1に示すように、下部組織であるサブグレイン構造が非常に発達し、マトリックスとの大きな方位差を埋めるために多くの転位が導入されてそれらが粒界に堆積するからであり、この場合には15°以上の大きな傾角をもつ結晶粒界(高傾角粒界)が生成する。すなわち、元々は結晶粒の下部組織であるサブグレイン構造がそのまま結晶粒として形成され、この場合には結晶粒界は静的再結晶の場合と大きく異なり、粒界に直線性がなく、曲線部分を主体とする結晶粒界を形成することが特徴である。この動的連続再結晶は、冷間圧延時に形成される場合が多いが意図的に低温焼鈍を行い、通常の回復域に持ち来たすことによりさらに明瞭な高角粒界が発達することも判明している。その場合には後述のように延性がさらに向上することが判明している。

【0017】この機構においては、Cuマトリックス中

Cu-Cr-Zr 系合金

	化学成分(質量%)				製造条件				製品特性		
	Cu	Zr	Zn	Cu及び不純物	元板厚 (mm)	鍛造板厚 (mm)	加工後 $\eta$	引張強さ (MPa)	引張伸び (%)	引張強さ (MPa)	引張伸び (%)
9	0.31	0.08	-	残	3.85	0.15	3.1	610	3.5	610	3.5
10	0.18	0.10	-	残	3.50	0.15	3.1	600	3.9	600	3.9
11	0.23	0.14	-	残	3.80	0.15	3.3	620	4.8	620	4.8
12	0.18	0.07	0.32	残	3.75	0.15	3.2	610	5.0	610	5.0
13	0.24	0.11	0.18	残	3.10	0.15	3.0	620	2.8	620	2.8
14	0.20	0.11	-	残	1.15	0.15	2.0	圧延組織	0.8	500	0.8
15	0.18	0.08	-	残	2.60	0.15	2.9	1.80	1.7	600	1.7
16	0.28	0.09	0.19	残	1.50	0.16	2.3	1.40	1.8	680	1.8

他の合金における本発明および比較例の製造条件

	化学成分(質量%)											最終圧延条件		
	Sn	Cr	Zr	Ni	Si	Fe	Ti	P	Mn	Zn	In	Mg	Ag	Cu及び不純物
17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	残
18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	残
19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	残
20	0.12	-	-	-	-	-	-	0.03	-	-	-	-	-	残
21	-	0.18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	残
22	0.23	0.28	-	-	-	-	-	-	-	0.19	-	-	-	残
23	-	-	0.08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	残
24	-	0.18	0.11	-	-	0.61	0.37	-	-	-	-	-	-	残
25	-	0.23	0.13	-	-	-	-	-	-	-	0.04	-	-	残
26	-	0.26	0.11	-	0.03	-	-	-	-	-	-	0.04	-	残
27	-	-	-	2.01	0.51	-	-	-	-	0.29	-	-	-	残
28	0.51	-	-	2.11	0.48	-	-	-	-	0.48	-	-	-	残
29	-	-	-	-	-	1.81	-	0.15	-	-	-	0.02	-	残
30	-	-	-	-	-	2.43	-	0.03	-	0.12	-	-	-	残
31	-	-	-	-	0.04	3.01	-	0.26	0.03	-	-	-	-	残
32	-	-	-	-	-	-	2.90	-	-	-	-	-	-	残
33	-	0.18	0.08	-	-	-	-	-	-	0.12	-	-	-	残
34	-	-	-	3.12	0.67	-	-	-	-	0.14	-	-	-	残

【0023】

【表3】

【0024】次に、これらのインゴットを950℃の温度での熱間圧延を行うことにより厚さ10mmの板にした。その後、表層の酸化層を機械研磨により除去し、冷間圧延により5mmの板とした後、時効析出型銅合金の場合には溶体化処理を、それ以外の場合には1回目の再結晶焼鈍を行った。その後さらに冷間圧延を行い中間厚さ1.1～3.8mmの板を得た後、この板厚において時効処理または2回目の再結晶焼鈍を行った。時効処理を行う場合には、それぞれの合金組成において製品での強度が最も高くなる様に時効温度条件を調整し、また、再結晶させる場合には、結晶粒径が5～15 $\mu$ mとなるように温度条件を調整して行った。その後、最終冷間圧延により厚さ0.15mmの板を作製し、評価実験用サンプルとした。それぞれの最終冷間圧延条件を表1～表3に併記した。

【0025】得られた板材から各種の試験片を採取して材料試験を行い、「結晶粒径」、「強度」、「伸び」、「曲げ性」および「導電性」について評価した。「結晶粒径」については、透過電子顕微鏡により明視野像の観察を行い、得られた写真上でJIS H 0501の切断法によって求めた。なお、結晶粒を観察した結果を図1に示す。「強度」、「伸び」についてはJIS 22241に規定された引張試験に従って5号試験片を用いることにより行い、引張強さ、破断伸びをそれぞれ測定することにより求めた。「曲げ性」については、W曲げ試験機によって曲げ加工を施し、その曲げ部を光学顕微鏡にて50倍の倍率で観察することにより割れの有無を調査して評価し、割れの発生のない場合を○、割れが発生した場合を×で表示した。「導電性」は四端子法を\*

\*用いて導電率を測定することによって求めた。

【0026】以上の評価結果を表1、2、4に示す。本発明合金は優れた強度、伸び、曲げ性を有していることがわかる。これに対し、比較例6～8、14～16、33～34は最終圧延の加工度が低いために所望の組織が得られず、延性が低下して良好な曲げ性が得られなかった例である。なお、図2は本発明例No. 12の透過電子顕微鏡写真であり、形成された連続再結晶の平均結晶粒径は1  $\mu\text{m}$ 以下であり、その結晶粒界は曲線部分を主体とする丸みを帯びたものとなっている。なお、比較のために、比較例No. 6の透過電子顕微鏡写真を図3に示すが、結晶粒界はほぼ直線状となっている。

【0027】

【表4】

表3の合金における本発明例及び比較例の特性評価結果

		結晶粒径 ( $\mu\text{m}$ )	引張強さ (MPa)	破断伸び (%)	曲げ性	導電率 (% IACS)
本 発 明 例	17	0.40	420	2.5	○	100
	18	0.45	410	2.7	○	100
	19	0.30	420	2.8	○	98
	20	0.25	680	2.1	○	15
	21	0.45	590	2.9	○	78
	22	0.35	610	2.8	○	74
	23	0.25	650	3.6	○	87
	24	0.15	670	2.3	○	69
	25	0.80	580	3.8	○	80
	26	0.80	590	3.9	○	52
	27	0.15	790	3.6	○	50
	28	0.20	780	3.6	○	52
	29	0.25	570	2.9	○	60
	30	0.20	540	2.5	○	65
	31	0.35	690	2.8	○	56
	32	0.40	1020	2.4	○	11
比 較 例	33	圧延組織	690	1.2	×	80
	34	1.85	800	0.9	×	50

【0028】次に、本発明例9、22、26、30および比較例33、34で作製した素材をさらに歪取焼鈍し、引張試験を行った。その結果を表5に示す。本発明例の合金では、歪取焼鈍により比較例の合金に比べて伸

びがさらに向上することが判る。これによりさらに過酷な加工に耐えられることが期待される。

【0029】

【表5】

歪取焼鈍後の特性評価結果

合金名		歪取焼鈍条件		引張強さ (MPa)	破断伸び (%)	導電率 (%IACS)
		温度(℃)	時間(分)			
本発明例	0	400	15	570	8.2	82
	22	400	15	590	8.0	75
	26	450	15	740	9.5	52
	30	400	15	620	7.5	65
比較例	33	400	15	570	5.1	81
	34	450	15	740	4.5	50

## 【0030】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、強度、加工性のバランスに優れた銅または銅合金を得ることができ、端子、コネクタ、リードフレーム、プリント基板といった電子機器用素材の性能を大幅に向上させることができる。

## 【図面の簡単な説明】

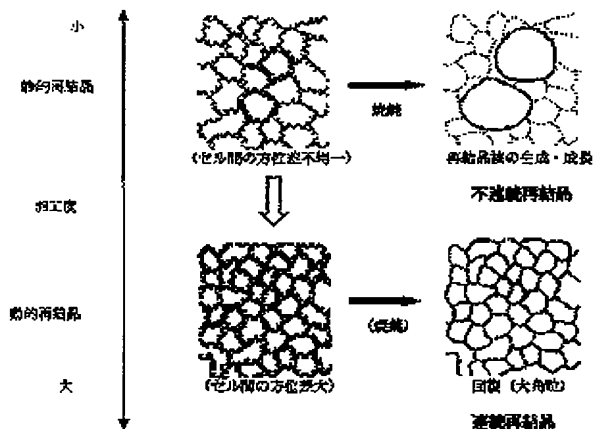
\*【図1】 再結晶の過程を説明するための模式図である。

20 【図2】 実施例における本発明例の合金の組織を示す透過電子顕微鏡写真である。

【図3】 実施例における本発明例の合金の組織を示す透過電子顕微鏡写真である。

\*

【図1】



【図2】

図面代用写真



200nm

動的再結晶（連続再結晶）

【図3】

図面代用写真



静的再結晶